最近の溶射プロセスによるコーティングの組織 及び界面微細構造の解析・観察技術*

KeeHyun KIM^{*1,*3}・渡邊 誠^{*1}・黒田 聖治^{*1}・川野 直美^{*2}

Observation of High Resolution Microstructures in Advanced Thermal Sprayed Coatings and Single Deposited Splats Using Ion Beam Milling

KeeHyun KIM^{*1,*3}, Makoto WATANABE^{*1}, Seiji KURODA^{*1} and Naomi KAWANO^{*2}

^{*1}High Temperature Materials Unit, National Institute for Materials Science
1-2-1, Sengen, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-0047, Japan

^{*2}Materials Nanoarchitectonics Foundry, National Institute for Materials Science, 1-2-1, Sengen, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-0047, Japan

^{*3}Present address: School of Metallurgy and Materials, University of Birmingham, Edgbaston, Birmingham, B15 2TT United Kingdom

(Received November 7, 2012, Accepted March 18, 2013)

Microstructures of the coatings and single deposited splats formed by advanced thermal spray processes have been investigated using two types of ion beam milling: one is broad argon ion beam for the cross-sectioning of thermal sprayed coatings in a cross section polisher and the other is focused gallium ion beam (FIB) for the cross-sectioning and transmission electron microscopy (TEM) sample preparation of single splats. The cross section of tungsten carbide cobalt (WC-Co) coatings fabricated by the polisher showed that it created a mirrored surface with minimized artifacts such as pull-outs of ceramic particles or smearing of pores which can be made by conventional metallographic preparations. A thin and locally re-thinned membrane of single nickel (Ni) splat was prepared by the FIB technique to observe the internal interface of particle/substrate in high resolution atomic scale images. It was found that the steel substrate was heavily deformed by the impact of a nickel particle with high kinetic and thermal energies. At the periphery region, the particle and the substrate were intimately bonded without any voids or gaps.

1. 緒 言

溶射は高度に加熱・加速した原料の粒子を基材上に投射し、高能率に厚膜を形成するコーティング技術であり、産業界の広い分野で実用されている。主要な応用分野の例として、橋梁や高速道路等の鋼構造物の防食コーティング、航空機や発電用タービンの高温部材用の遮熱コーティング、製紙、製鉄等の製造プラントの搬送ロールや航空機のランディングギヤ用の耐摩耗コーティングなどがある。各種センサーや燃料電池用等の機能膜の研究開発も盛んに行われている。最近の溶射技術の流れの一つとして、基材に投射する粒子の速度を高速度化（約500 m/s以上）して皮膜を緻密化する方向がある。特に、1990年代以降、粉末粒子が固相の状態で成膜を行う一群のプロセスが開発されており、コールドスプレー、ウォームスプレー、エアロゾルデポジションなどが該当する。これらのプロセスによって得られる皮膜の組織は、概して従来の溶射技術による皮膜組織よりも緻密であり、皮膜材料や断面研磨法によってはまったく気孔が観察されないこともある。しかし、それらが真の皮膜組織の姿を反映しているか否かは注意深く吟味する必要がある。

こうした疑問に応える有効なアプローチの一つが、イオン

ビームを用いた断面作製・研磨法である。イオンビームによる加工は、機械的な変形を伴わないので粒子脱落や塑性変形の影響を受けずに断面組織を準備できる可能性が高い。セラミック溶射皮膜では、機械研磨時に皮膜から粒子が脱落し過大な気孔が断面に現れ易いことが知られており、他方、金属皮膜では微細な気孔が研磨時の塑性変形によって埋まってしまい観察できなくなることがある。皮膜の耐食性が研磨によって上昇することも報告されており、微細な粒子間の未接合部が塞がれるためと推測される。WC-Co等のサーメット皮膜においては、これらの効果が相乗して誤差がさらに大きくなるとも危惧される。これらの問題を検討するために、本研究ではアルゴンイオンミリングによる断面研磨を適用した¹⁾。イオンビームが材料に衝突するとイオンの運動エネルギーが材料表面の原子に伝達され、もしこのエネルギーが表面原子の昇華エネルギーを上回ると原子は表面から叩き出される²⁾。この結果、表面原子がスパッタされて清浄表面が形成される。クロスセクションポリッシャー（CP）は、最大径500 μm のアルゴンイオンビームを使用するが、装置の製造メーカーは鉄合金の高分解能EPMA分析によってCP装置の有効性を実証している³⁾。本研究では研磨の影響を受けやすいと考えられる高速フレイム（HVOF）溶射したWC-Co皮膜の断面調製にCPを適用し、その有効性を検討する。

本研究で用いたイオンビームによる他の一つの方法が集束Gaイオンビームで透過電子顕微鏡用の試料作製として有効性が高い。1970年代に液体Gaを電解蒸発させる集束イオンビーム（FIB）が開発され^{4,5)}種々の応用法が発展してきた⁶⁻⁸⁾。FIBではビーム径が10 nm以下、電流密度が1~10 A/cm²といった局所的な加工条件が可能のために⁹⁾、溶射分野でも多くの研究者が単一付着粒子の断面観察などに有効に利用し

* 本稿の大部分は Materials Transactions, 52 (2011) 439に英文で発表したものを和訳、金属学会の許可を得て転載するものである。

^{*1} 物質・材料研究機構、先進高温材料ユニット（〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1）

^{*2} 物質・材料研究機構材料、ナノアーキテクトニクスファンダリー（〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1）

^{*3} 現住所：バーミンガム大学冶金・材料学科（バーミンガム、B15 2TT 英国）

てきた。溶射に用いる粉末粒子サイズはミクロンから十ミクロンのオーダーであり、機械的な研磨法で断面や薄膜試験片を準備することは極めて難しい。研究例としては、大気プラズマ溶射したNi-5% Al粒子¹⁰⁾、HVOF溶射したWC-Co粒子¹¹⁾、高出力ハイブリッドプラズマ溶射したイットリア安定化ジルコニア粒子¹²⁾、コールドスプレーしたアルミ粒子などがある¹³⁾。特にマイクロマニピュレータを組み込んだFIB装置を用いると、従来法の電気化学的ジェットポリッシュ法やディンプル研磨では不可避であった機械加工をまったく行わずに¹⁴⁻¹⁷⁾、溶射した単一粒子からFIB装置内で直接に透過型電子顕微鏡(TEM)観察用の薄片を作成することができる^{18,19)}。この特長の為に多くの研究者がFIBを用いてミクロンサイズの粉末や付着粒子(スプラット)、溶射した厚膜からTEM用サンプルを所望の箇所から作製してきた²⁰⁻²⁸⁾。FIBは切断・研磨だけでなく、観察用のツールでもあるのでFIB加工中に試料の形状や状態を観察できるという大きな特長がある²⁹⁾。

一つの問題として、FIBによって作製された試料は通常くさび状の断面形状をしており、上辺が最も薄く内部に行くにしたがって厚くなる¹⁵⁾。したがって基材上に付着した粒子と基材の界面を高分解能で観察しようとするとき界面部分がTEM観察には厚すぎるといふ困難が生じ易い²⁰⁻²³⁾。高分解能観察のために単一粒子の断面を機械的な研磨法やFIBで調整し、そこからさらにTEM観察用の薄片を所望の場所から切り出すという方法がとられてきた²⁶⁻²⁸⁾。TEM試料を一度作製し観察すると通常は所望の場所からもっと薄いサンプルを作ることは困難である。しかし、FIB研磨を用いるとTEM観察後でも所望の場所の厚さを再度薄くすることが可能である。このre-thinningの手法によれば一つの断面から複数の薄片TEM試料を切り出す必要がない。

本研究では、溶射粒子と基材間の接合機構を解明する目的で溶射皮膜と単一粒子と基材界面に対して二種類のイオン研磨法を適用した。即ち(i)走査型電子顕微鏡(SEM)による皮膜断面観察を目的とした広角アルゴンイオンビーム、(ii)粒子基材界面のTEM観察を目的とした集束ガリウムイオンビームである。HVOF溶射したサーメット皮膜とウォームスプレーした金属粒子を対象とした。さらに、高分解能観察には、FIBによる局所的なre-thinning技術を適用して原子構造を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 原材料と成膜条件

WC-Co皮膜用の原料粉末として平均WC粒径 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 、12 mass% CoのWC-Co粉末(フジミインコーポレーテッド製)を用い、アルゴンイオンミリングによってSEM観察用の断面を調製した。WC-Co複合粉末の粒径は $15\sim 45\text{ }\mu\text{m}$ で、S45C鋼基材上にHVOF(JP5000, Praxair Technology Inc., USA)溶射で成膜した。膜厚は約 $300\text{ }\mu\text{m}$ で、用いた粉末や溶射条件の詳細は文献に記した通りである³⁰⁾。

FIBによるTEM観察用試料作製のために、ニッケル粉末(NI-914-3, Praxair Technology Inc., USA)を鏡面研磨したS45C鋼($5\times 5\times 5\text{ mm}$)上にウォームスプレーによって吹

き付けた。この場合、連続した皮膜ではなく、独立した粒子を観察するために、粉末供給量を 4 g/min に抑え、溶射ガンを最大速度 1500 mm/s で移動させて大部分の粉末粒子が独立した状態で付着するようにした^{31,32)}。ウォームスプレーはNIMSが開発したプロセスで^{33,34)}、灯油と酸素を混合し連続的に燃焼させて生成した高温燃焼炎流に室温の窒素ガスを混合し、ガスの温度を低下させてからノズルを通して膨張させる。その結果、溶射熱源としては中間的な温度範囲($1,000\sim 2,000^{\circ}\text{C}$)の超音速ガス流が生成され、その中に原料粉末を供給して軟化状態で基材に投射して膜を得る。本研究では、ニッケル粒子の溶融を避けつつ緻密な膜が得られる条件として窒素ガス流量を $1.5\text{ m}^3/\text{min}$ とした。

2.2 クロスセクションポリリッシャーによる断面作製

HVOF溶射したWC-Co皮膜の断面を通常の機械研磨法とクロスセクションポリリッシャー(SM-09020CP, JEOL, Japan)を用いて調製した。CPでは最大 $500\text{ }\mu\text{m}$ 径の広角アルゴンイオンビームによって試料を研磨した。サンプルは $10\times 5\times 1.5\text{ mm}$ の基材上に溶射し、均一の厚さとなるようにラッピング加工した。Fig. 1はクロスセクションポリリッシャーの動作原理とその中のサンプルホルダーに保持された溶射サンプルを示す。モリブデンの板状マスクによってサンプルの端部以外を保護し、マスクからはみ出した部分だけがArイオンによって研磨されて断面が形成される。加速電圧は 4 kV 、真空度 $2\times 10^{-3}\text{ Pa}$ の条件下で研磨速度は $50\text{ }\mu\text{m/h}$ 程度である。広い範囲に均質な断面を得る目的で、研磨中に試料は揺動する機構となっている。

2.3 FIBによるTEM観察用試料調整

鋼基材上に形成したニッケルの単一粒子からTEM観察用の薄片試料をFIB研磨装置(FB-2100, 日立製作所)を用いて作製した。Fig. 2はFIB装置の原理図と実際に溶射試料をサンプルホルダーに取り付けた状態の写真である。FIB

Fig. 1 Schematic illustration of the principle of the cross section polisher (a), an as-sprayed sample put on a sample holder (b) and in a CP (c). Before argon ion beam milling, the molybdenum mask is put on the sample.

Fig. 2 Schematic illustration of a typical FIB system (a), an as-sprayed sample of 5×5×5 mm size put on a sample holder for FIB milling (b) and magnified image of copper grid part (c). Copper tape was used to fix the as-sprayed sample on the holder. After FIB milling, a thin membrane from the sample is put on a copper grid.

加工に先立ちタングステンのコーティングを単一粒子の加工しようとする部位の表面に保護のために帯状に形成した。

Fig. 3 に試料作製の手順を示す。用いたビーム電圧と電流は **Table 1** に示す 6 段階であり、試料が薄くなるに従ってイオンビーム照射によるダメージを少なくするために段階的に弱いビームを適用した。最終研磨後に、15 kV, 0.02 nA の条件で TEM 試料表面に形成されやすい薄いアモルファス相を除去する目的でビーム照射してクリーニングを行った。切断、薄片化の各段階で研磨状態や膜厚を確認するために Ga イオン誘起の二次電子像をシンチレーション検出器によって画像化して観察した。

2.4 TEM 観察用試料の再薄化

ニッケル単一粒子の薄膜は FIB とリフトアウト技術によって薄片化され、TEM 観察後にさらに再薄片化された。詳細は 3.3 で述べるが、そのために TEM 試料は Fig. 2 に示すようにサンプルホルダーにセットされ、所望の箇所をさらに薄くした。ビーム条件は 30 kV, 0.01~0.07 nA (Table 1: step 4~6) で、最終クリーニングとして 15 kV, 0.01~0.04 nA のビーム処理を行った。

2.5 微細組織観察

Ar イオンによって準備した断面組織は電界放出型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM, JSM-6500, 日本電子) で観察した。FIB によって準備した薄膜試料は、電界放出型透過型電子顕微鏡 (FE-TEM, JEM-2100F, 日本電子) で走査透過電子顕微鏡モード (STEM) を用いて加速電圧 200 kV で観察を行った。観察直前に、イオンクリーナー (JIC-410, 日本電子) で薄膜サンプル表面の炭化水素等の汚染物を除去した。

3. 結果と考察

3.1 異なる研磨法による WC-Co 皮膜組織の比較

Fig. 4 に HVOF 溶射 WC-Co 皮膜の代表的な断面組織を

Fig. 3 A series of FIB lift-out technique for TEM sample preparation: (a) tungsten deposition on a small area of 20×5 μm at nickel particle deposited on steel substrate, (b) making gradual trenches near the tungsten deposited area, (c) 45° tilting of the specimen and bottom cutting, (d) lifting-out of the specimen after a manipulator was connected on the specimen by tungsten deposition and the remained left-side of panel (c) was cut, (e) putting the specimen on a copper grid and cutting the bridge of manipulator and specimen, and (f) after additional milling and cleaning on the copper grid a TEM sample with an electron transparent area of about 7 μm in length was made (see Fig. 5).

Table 1 The used gallium ion beam voltage and current for FIB milling and thinning.

Step	Membrane thickness (μm)	Beam voltage (kV)	Beam current (nA)	Fabrication time (min)
1	2.0	40	~6.4	30
2	1.0	40	~1.6	30
3	0.5	40	~0.35	30
4	0.1	30	~0.07	80
5	0.05	30	~0.04	80
6	0.02	30	<0.01	150

機械研磨法 (a) と Ar イオン研磨 (b) によって準備して観察した像 (後方散乱電子像) を比較する³⁵⁾。Fig. 4(a) では炭化物相とバインダー相には組成によるコントラストが現れている。機械的な研磨法では、比較的柔らかい金属バイン

Fig. 4 SEM back scattered images of a conventionally mechanical polished (a) and an ion milled (b) cross-section of HVOF sprayed WC-Co coating. The arrows in panel (b) indicate the particle boundary respectively. Note that the black images are pores in coating layers.

ダー相が優先的に研磨される傾向があり、WC粒子の結合が弱いものは研磨中に脱落して気孔のように見える可能性がある。また、原料粉末（15～45 μm 径）同士の境界には、不完全に結合している部分もある可能性があるが、この試料では粉末間の境界は不明瞭である。溶射皮膜の種々の特性は、境界の構造に支配される傾向があり、境界に関する情報を得ることは重要である^{36,37)}。

対照的に Fig. 4(b) に示すイオン研磨によって作製した断面においては、微小な多数のポアの分布している様子が観察された。また、溶射粒子間の境界がやや明るいコントラストによって明瞭に判別できる。この境界は Co-W-C の合金相であり、溶射中の高温によって粒子表面層が溶融して形成されと考えられている^{35,38,39)}。これらの結果から Ar イオンビームを用いると、溶射した WC-Co 皮膜のように硬度の大きく異なる複数の相が混在し、金属相では塑性変形、セラミックス相では脱落などが発生し易い試料でも、研磨によるダメージのほとんどない断面を得られることが分かった。

3.2 FIB による薄片の TEM 観察

Fig. 5 は鋼材上に形成した単一ニッケル粒子の断面 TEM 像である。薄片の幅が約 7 μm と大きいために暗視野像で付着粒子と基材を含む試料全体の様子を示した。高速度で衝突したニッケル粒子の運動エネルギーによって基材も著しく変形していることが分かる。しかし、この試料の内部に位置する粒子と基材の界面を高分解能で観察・解析するにはその部分の厚さが大きすぎる。

Fig. 5 STEM dark field image of a warm-sprayed nickel particle on steel substrate. The dotted lines indicate the initial surface of mirror-polished steel substrate. Note that the side bright regions in dark field mode were made by thick sample thickness and the center bright ones were made by high atomic number of tungsten which was deposited to protect the sample from gallium ion during the FIB fabrication. In this sample, the electron transparent region for TEM observation was approximately 7 μm to avoid bending of sample.

Fig. 6 Re-thinning of a TEM sample by FIB milling at selected regions: (a) secondary electrons image of a TEM sample put on a copper grid before re-thinning, (b) secondary electrons image after re-thinning, and (c-d) magnified images at the re-thinned regions of panel (b). Note that since the sample in panel (b) was a little tilted for the re-thinning, the initial milled-region looks thicker than that of panel (a).

3.3 薄片の FIB による再加工（再薄片化）

Fig. 6 において、最初に作製した TEM サンプルと再薄加工後のサンプルを比較した。Fig. 5 に示した粒子周辺部の結合領域と、中心部が解析対象であり、これらに対応して Fig. 6(c) と (d) の二つの領域を再加工した。Ga イオンによる二次電子像からこれらの部位では初期の 50～100 nm から 20 nm 以下の厚みにまで薄くなったことが確認された。**Fig. 7** は再薄片処理後の STEM 暗視野像であり、薄くなった部位は暗く見えている。基材に粒子が食い込んでいた模様や、中央部で粒子と基材の間に薄い間隙があることも見てとれる。この間隙の形成機構としては、衝突時に粒子に蓄積され

た弾性エネルギーが解放される際に界面垂直方向に大きな引っ張り応力が発生することが粒子衝突現象のシミュレーションから明らかになっている²⁴⁾。また、粒子温度と基材温度の差異による収縮量の違いも原因の一つと考えられるが、詳細は今後の研究課題である。同様の問題はウォームスプレーしたチタン粒子や²⁴⁾、コールドスプレーしたニッケル粒子についても報告されている⁴⁰⁾。Kimらは、こうした問題がその後に堆積される後続粒子による衝突によって圧縮され、場合によっては消失することを報告している^{32,41)}。

今回、既報のウォームスプレーしたチタン粒子^{24,42)}と同条件で鋼基材上にニッケル粒子を溶射したが、基材の変形ははるかに大きい。また、基材との界面近くでもニッケル粒子内での結晶粒微細化はチタンほど起きていない。溶射粒子の運動エネルギーは $0.5 \rho_p V_p v_p^2$ で表わされ、 ρ_p は粒子の密度、 V_p と v_p は粒子の体積と速度である。気体力学に基づくウォームスプレー粒子に関する計算によると、直径 $30 \mu\text{m}$ のニッケル粒子（密度 8899 kg/m^3 ）の温度と速度はおよそ 1000 K と 650 m/s であり^{43,44)}、チタン粒子（密度 4506 kg/m^3 ）では 1040 K 、 750 m/s であり、これらから計算するとニッケル粒子の運動エネルギーの方がチタン粒子よりも約50%大きい。その結果としてニッケル粒子の場合に鋼基材の変形が大きいものと推測される。

Fig. 8(a)のSTEM明視野像にはNi粒子内の基材との近い領域に局所的な結晶粒の微細化が認められる。ニッケル粒

子の飛行中の温度は $0.5 T_m$ を上回って十分に軟化しており、衝撃変形中に動的再結晶に十分な状態であったとしても⁴⁵⁾、引き延ばされた結晶粒の多くは縦方向に分裂はしなかったと推測される。ニッケルの様なfcc金属では多くの滑り系があるために転位が低エネルギー粒界へと変化することが妨げられ、結晶粒の微細化が進まなかったものと理解される^{46,47)}。高速変形中には、セル壁が転位を収容する能力が低下し、再結晶が不可避となる条件が発生するが⁴⁸⁾、この点は別の論文で詳しく論じる予定である。再薄片化したサンプルから**Fig. 8(b)**に示すように粒子と基材界面の高分解像を得る事ができた。界面近傍ではニッケルと鋼の間に中間層は

Fig. 7 Cross-sectional STEM dark field image after re-thinning of the single sput in Fig. 5. The image was composed of two images. The bright regions were made by thick sample thickness in dark field mode. A double arrow indicated a void formed at the center-bottom region of particle.

Fig. 8 STEM bright field image at the re-thinned region (a) and lattice fringes at the marked region of panel (a) (b). The plane distances of nickel powder and steel substrate indicate (111) and (110) plane respectively.

Fig. 9 Surface amorphization of FIB milled sample: (a) STEM bright field image at the edge of re-thinned region of Fig. 8 (a) and (b) lattice image at the marked region of (a).

なく、直接的に結合していることが分かる。

サンプル加工中には30~40 kV, 6.4 nA といった強い Ga イオンビームが照射されており (Table 1 参照), その影響がサンプル表面に残ることがある^{49,50)}。Fig. 9 は FIB 加工の影響としてニッケル粒子表面に形成されたアモルファス相である。再薄片化の前にはこの部分はニッケル結晶の内部で Fig. 8(a) に示す通りであったが、新たに表面として露出させられ、最表面には厚さ約 2 nm のアモルファス層ができた。

アモルファス相の形成には、多くの因子、例えば加速電圧、ビームラスターのパラメータ、材料の特性などが関係している^{8,41,42)}。従ってサンプルの表面を解析する必要がある場合には、低電圧での研磨や保護膜 (本研究ではタングステン) の形成を行う必要があり、加工に要する時間は増すがアモルファス層の形成を抑制、或いは回避することができる。

4. ま と め

HVOF 溶射した WC-Co 皮膜を機械研磨とアルゴンイオン研磨法によって断面を準備し SEM 観察に供した。機械研磨した断面では原料粉末粒子の境界を見分けることが困難であり、WC 粒子の脱落によると思われる過大な気孔や、金属相中の微細な気孔が塑性変形によって潰されてしまうという問題が認められた。Ar イオンによって研磨された平滑な断面においては、これらの問題はほとんどなく、粒子境界が明るいコントラストで認められ、1 μ 以下の微細な気孔が多数分布している事が明らかになった。このようなセラミックス・金属複合材料皮膜の組織観察にイオンビーム研磨法の有効性が明らかとなった。

ウォームスプレーしたニッケル粒子から TEM 用のサンプルを FIB によって切出し、薄片化した。観察の結果、溶射粒子が銅基材を著しく変形していたことが分かったが、粒子・基材界面を高分解で観察するにはさらに観察部位を薄くすることが必要であった。FIB によって界面の二か所を 20 nm 以下に薄くして観察したところ粒子周辺部の接合良好部では粒子と基材が間隙なく直接に接合していること、粒子中心部には薄い間隙が存在していることが明らかとなった。また、Ni 粒子の最表面にはビーム加工の影響として薄いアモルファス層が認められた。このように薄片表面から離れた内部に存在する界面を高分解能観察するのに FIB による再薄片化加工の有効性が確認された。

謝辞

本研究は Nanotechnology Network Program, World Premier International Research Center Initiative on Materials Nanoarchitectonics, 科研費19360335の補助を受けて実施した。記して謝意を表する。

〔文 献〕

- 1) H. Takahashi, A. Sato, M. Takakura, N. Mori, J. Boerder, W. Knoll and J. Critchell: *Microchim. Acta.*, **155** (2006) 295.
- 2) P. Sudraud, G. Benassayag and M. Bon: *Microelectron. Eng.*, **6** (1987) 583.
- 3) M. Shibata: *JEOL news*, **39** (2004) 28.
- 4) J. H. Orloff and L. W. Swanson: *J. Vac. Sci. Technol.*, **12**

- (1975) 1209.
- 5) W. H. Escovitz, T. R. Fox and R. L. Seiti: *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **72** (1975) 1826.
- 6) J. Melngailis: *J. Vac. Sci. Technol. B*, **5** (1987) 469.
- 7) M. H. F. Overwijk, F. C. van den Heuvel and C. W. T. Bulle-Lieuwma: *J. Vac. Sci. Technol. B*, **11** (1993) 2121.
- 8) J. Li: *JOM*, **58** (2006) 27.
- 9) J. Orloff, L. W. Swanson and M. Utlaut: *J. Vac. Sci. Technol. B*, **14** (1996) 3759.
- 10) Y. Wu, M. Qu, L. A. Giannuzzi, S. Sampath and A. Gouldstone: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **983** (2007) 1.
- 11) M. Watanabe, A. Owada, S. Kuroda and Y. Gotoh: *Surf. Coat. Tech.*, **201** (2006) 619.
- 12) H. Huang, K. Eguchi and T. Yoshida: *J. Therm. Spray Technol.*, **15** (2006) 72.
- 13) P. C. King, S. H. Zahiri and M. Jahedi: *Acta Mater.*, **56** (2008) 5617.
- 14) E. A. Preble, H. A. McLeana, S. M. Kiesela, P. Miraglia, M. Albrecht and R. F. Davis: *Ultramicroscopy*, **92** (2002) 265.
- 15) H. Lia, K. A. Khora and P. Cheang: *Biomaterials*, **25** (2004) 3463.
- 16) D. Rafaja, T. Schucknecht, V. Klemm, A. Paul and H. Berek: *Surf. Coat. Tech.*, **203** (2009) 3206.
- 17) H. Koivuluoto, M. Honkanen and P. Vuoristo: *Surf. Coat. Tech.*, **204** (2010) 2353.
- 18) L. A. Giannuzzi and F. A. Stevie: *Micron*, **30** (1999) 197.
- 19) B. I. Prenzler, L. A. Giannuzzi, K. Newman, S. R. Brown, R. B. Irwin, T. L. Shofner and F. A. Stevie: *Metall. Mater. Trans. A*, **29** (1998) 2399.
- 20) W. J. Trompetter, M. Hyland, P. Munroe and A. Markwitz: *J. Therm. Spray Technol.*, **14** (2005) 524.
- 21) K. Balani, A. Agarwal, S. Seal and J. Karthikeyan: *Scripta Mater.*, **53** (2005) 845.
- 22) L. Li, B. Kharas, H. Zhang and S. Sampath: *Mater. Sci. Eng. A*, **456** (2007) 35.
- 23) S. Barradas, V. Guipont, R. Molins, M. Jeandin, M. Arrigoni, M. Boustie, C. Bolis, L. Berthe and M. Ducos: *J. Therm. Spray Technol.*, **16** (2007) 548.
- 24) K. H. Kim, M. Watanabe, K. Mitsuishi, K. Iakoubovskii and S. Kuroda: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42** (2009) 065304.
- 25) K. H. Kim, M. Watanabe, J. Kawakita and S. Kuroda: *J. Therm. Spray Technol.*, **18** (2009) 392.
- 26) Y. Xiong, K. Kang, G. Bae, S. Yoon and C. Lee: *Appl. Phys. Lett.*, **92** (2008) 194101.
- 27) A. Agarwal, T. McKechnie and S. Seal: *J. Therm. Spray Technol.*, **12** (2003) 350.
- 28) M. Fukumoto, M. Mashiko, M. Yamada and E. Yamaguchi: *J. Therm. Spray Technol.*, **19** (2010) 89.
- 29) S. Reyntjens and C. Kubel: *J. Cryst. Growth*, **275** (2005) e1849.
- 30) P. Chivavibul, M. Watanabe, S. Kuroda, J. Kawakita, M. Komatsu, K. Sato and J. Kitamura: *J. Therm. Spray Technol.*, **17** (2008) 750.
- 31) T. Schmidt, H. Assadi, F. Gartner, H. Richter, T. Stollenhoff, H. Kreye and T. Klassen: *J. Therm. Spray Technol.*, **18** (2009) 794.
- 32) K. H. Kim, M. Watanabe and S. Kuroda: *Surf. Coat. Tech.*, **204** (2010) 2175.
- 33) S. Kuroda, J. Kawakita, M. Watanabe and H. Katanoda: *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **9** (2008) 033002.
- 34) K. H. Kim, M. Watanabe and S. Kuroda: *J. Therm. Spray Technol.*, **18** (2009) 490.
- 35) P. Chivavibul, M. Watanabe, S. Kuroda and K. Shinoda: *Surf. Coat. Tech.*, **202** (2007) 509.
- 36) L. Pawlowski: *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*, Second Edition (John Wiley & Sons, Chichester, 2008).
- 37) J. Kawakita, S. Kuroda, T. Fukushima, H. Katanoda, K. Matsuo and H. Fukunuma: *Surf. Coat. Tech.*, **201** (2006) 1250.
- 38) M. Watanabe, P. Chivavibul, S. Kuroda, J. Kawakita, J.

- Kitamura and K. Sato: J. Jpn. Inst. Metals, **71** (2007) 853.
- 39) P. Chivavibul, M. Watanabe, S. Kuroda and M. Komatsu: Surf. Coat. Tech., **202** (2008) 5127.
- 40) Y. Xiong, G. Bae, X. Xiong and C. Lee: J. Therm. Spray Technol., **19** (2010) 575.
- 41) K. H. Kim and S. Kuroda: Scripta Mater., **63** (2010) 215.
- 42) K. H. Kim, M. Watanabe and S. Kuroda: Scripta Mater., **60** (2009) 710.
- 43) H. Katanoda, T. Kiriaki, T. Tachibanaki, J. Kawakita, S. Kuroda and M. Fukuhara: J. Therm. Spray Technol., **18** (2009) 401.
- 44) K. H. Kim, M. Watanabe, H. Katanoda and S. Kuroda: Collected Abstracts of the 2010 Spring Meeting of JIM, **146** (2010) 312.
- 45) K. H. Kim, M. Watanabe, J. Kawakita and S. Kuroda: Scripta Mater., **59** (2008) 768.
- 46) G. E. Dieter: *Mechanical Metallurgy* (McGraw-Hill, New York, 1986).
- 47) R. E. Reed-Hill and R. Abbaschian: *Physical Metallurgy Principles* (PWS-Kent Pub., Boston, 1992).
- 48) M. A. Meyers, V. F. Nesterenko, J. C. LaSalvia and Q. Xue: Mater. Sci. Eng. A, **317** (2001) 204.
- 49) J. P. McCaffrey, M. W. Phaneuf and L. D. Madsen: Ultramicroscopy, **87** (2001) 97.
- 50) D. Kiener, C. Motz, M. Rester, M. Jenko and G. Dehm: Mater. Sci. Eng. A, **459** (2007) 262.